

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-19028

(43)公開日 平成6年(1994)1月28日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	1/035			
	1/015			
	1/09			
	1/12			

審査請求 未請求 - 請求項の数6(全 43 頁)

(21)出願番号	特願平4-194614	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成4年(1992)6月30日	(72)発明者	中津 雅治 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72)発明者	竹原 廣 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀乳剤およびこれを用いたハロゲン化銀写真感光材料

(57)【要約】

【目的】 ハロゲン化銀中のハロゲン組成としてヨードを含有することにより、特に写真感度に優れたハロゲン化銀乳剤および該乳剤を用いた写真感光材料を提供することである。

【構成】 平行な2つの主平面が(100)面であり、アスペクト比が2以上であり、粒子内の平均沃化銀含有率が1モル%以上である実質的に沃臭化銀から成る平板状ハロゲン化銀粒子がハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上を占めることを特徴とするハロゲン化銀乳剤。 10

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平行な2つの主平面が(100)面であり、アスペクト比が2以上であり、粒子内の平均沃化銀含有率が1モル%以上である実質的に沃臭化銀から成る平板状ハロゲン化銀粒子がハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上を占めることを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【請求項2】 支持体に設けられた少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層が請求項1記載のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項3】 該平板状粒子の平均沃化銀含有率が2.5モル%以上であることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項4】 該平板状粒子が金および硫黄増感されていることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項5】 該平板状粒子がシアニン色素によって分光増感されていることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項6】 該平板状粒子がシアニン色素の存在下に金および硫黄増感されていることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関し、特に写真感度に優れるハロゲン化銀乳剤およびその乳剤を用いた写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀写真感光材料の製造に使用する多くのハロゲン化銀乳剤は2種類の結晶面から成るタイプのハロゲン化銀化合物結晶を含んでいる。これらは(100)面かつ/および(111)面によって形成される結晶である。

【0003】A. MIGNOT, E. FRANCOIS AND M. CATINAT, "CRISTAUX DE RBOMURE D' ARGENT PLAT S, LIMITES PAR DES FACES (100) ET NON MACLES", Journal of Crystal Growth 123 (1974) 207-213の報告によれば正方形または長方形の主平面を有する(100)面で形成された平板状の臭化銀結晶が観察されている。

【0004】米国特許4,063,951号の開示によれば、(100)結晶面によって形成される平板状粒子は単分散種粒子から形成され、アンモニアの存在下において熟成すると平板状粒子は平均アスペクト比が1.5~7の範囲を有するように形成される。また米国特許4,386,156号には種粒子を非ハロゲン化物銀イオン錯化剤を存在させずに熟成させることにより、平均アスペクト比8以上を有するように形成された平板状臭

2

化銀乳剤の製造方法が示されている。

【0005】このように(100)結晶面を主平面とした平板状臭化銀粒子によって占められる乳剤の報告はあるが、これらをハロゲン化銀写真感光材料として使用する場合、特に写真感度の観点から更に一層の改良を要する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明はハロゲン化銀中のハロゲン組成としてヨードを含有することにより、特に写真感度に優れたハロゲン化銀乳剤および該乳剤を用いた写真感光材料を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、

(1) 平行な2つの主平面が(100)面であり、アスペクト比が2以上であり、粒子内の平均沃化銀含有率が1モル%以上である実質的に沃臭化銀から成る平板状ハロゲン化銀粒子がハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上を占めることを特徴とするハロゲン化銀乳剤、

(2) 支持体に設けられた少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層が上記(1)記載のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料、(3)

該平板状粒子の平均沃化銀含有率が2.5モル%以上であることを特徴とする上記(2)記載のハロゲン化銀写真感光材料、(4) 該平板状粒子が金および硫黄増感されていることを特徴とする上記(2)記載のハロゲン化銀写真感光材料、(5) 該平板状粒子がシアニン色素によって分光増感されていることを特徴とする上記(2)記載のハロゲン化銀写真感光材料、(6) 該平板状粒子がシアニン色素の存在下に金および硫黄増感されていることを特徴とする上記(2)記載のハロゲン化銀写真感光材料により達成された。

【0008】本発明のハロゲン化銀乳剤を以下に説明する。

【0009】本発明の有用な平板状粒子乳剤は、まず小サイズの立方体種粒子乳剤を調製し、これを熟成することによって形成することができる。

【0010】小サイズ立方体種粒子乳剤の形成は通常の技術によって行うことができる。好ましい種粒子乳剤はダブルジェット法によって調製する。すなわち硝酸銀のような銀塩水溶液と、ナトリウムもしくはカリウムのハロゲン化物水溶液を同時に一つの反応容器に注入する。これらの水溶液の濃度は例えば約0.2モルから飽和までとすることができるが、攪拌を迅速かつ均一に行うことが好ましく、4モル未満、好ましくは2モル~0.1モルの濃度を使用することが好ましい。

【0011】好ましい種粒子を形成するために、沈殿中は反応容器中のpAgを調節することが好ましい。これを達成するために、pAgは2.5~8.5の範囲に保つことが好ましい。pAgがこの範囲より小さくなる場合、あるいは大きくなる場合には双晶面を有する粒子が

3

形成されてしまい好ましくない。また生産の安定性上、平衡点すなわち銀およびハロゲン化物イオンの濃度が化学量論的に等しいpAgは好ましくない。最終的に高アスペクト比のハロゲン化銀乳剤を得るためには、pAgは6.5～8.3とすることが好ましく、より好ましくは7.0～8.0である。ここで使用する『アスペクト比』は粒子の主平面を形成する平均の縁長さに対する主平面間の厚みの比を言い、また『主平面』は実質的に直方体乳剤粒子を形成する結晶表面のうち、面積が最も大きな平行する一組の面として規定され、主平面が(100)面であることは電子線回折法やX線回折法により調べることができる。実質的に直方体乳剤粒子とは、主平面は(100)面から形成されるが(111)結晶面を1から8面までもつこともあり得ることをいう。すなわち、直方体の8つの角のうち1ないし8つが角のとれた形状であってもよい。そして『平均の縁長さ』は、乳剤粒子試料の顕微鏡写真においてみた各粒子の投影面積に等しい面積を有する正方形の一辺の長さとして規定される。

【0012】種粒子沈澱温度はpAgの最適値に影響を与えるが、好みの粒子サイズの乳剤を調製するために有用であると知られている温度とすることができる。好ましい温度は約25～75℃の範囲であり、45℃以下であることがより好ましい。

【0013】pHは種粒子の形成中は熟成を抑制するために、約2.0～5.0の範囲に保持することが好ましい。pHの調節には硝酸、硫酸または酢酸を使用することができる。

【0014】沈澱の後に、立方体種粒子乳剤をオストワルド熟成することによって平板状粒子を調製する。

【0015】熟成中は反応容器中のpAgを調節することが好ましい。熟成中のpAgを5.2～6.2とすることによってアスペクト比の調節をすることができ、pAgをこれより小さくすると得られる平板粒子のアスペクト比が小さくなり過ぎ、逆に大きくすると熟成が阻害される。高アスペクト比の平板状粒子を得るためのより好ましいpAgの範囲は5.5～5.8である。

【0016】熟成温度はpAgの最適値に影響を与えるが、好みの粒子サイズの乳剤を調製するために有用であると知られている温度とすることができる。好ましい温度は約50～80℃の範囲である。

【0017】pHは熟成を促進させるために、約5.0～9.0の範囲に保持することが好ましい。pHの調節には水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムを使用することができる。

【0018】ハロゲン化銀結晶のハロゲン組成を調べる方法としてX線回折法が知られている。X線回折を用いた測定法に関しては基礎分析化学講座24「X線回折」(共立出版)や「X線回折の手引き」(理学電機株式会社)などに詳しく記載されている。標準的な測定法はタ

4

ーゲットとしてCuを用い、CuのK $\beta$ 線を線源として管電圧40kV、管電流60mAとしてハロゲン化銀の(420)面の回折曲線を粉末法によって求める方法である。測定の精度を高めるためにスリット(発散・受光スリットなど)の幅、装置の時定数、ゴニオメータの走査速度、記録速度を適切に選び、シリコンなどの標準試料を用いて回折角度を補正する必要がある。

【0019】X線回折法で回折角 $2\theta$ を測定することにより、ブラッグの式から格子定数 $a$ が決定できる。

$$\begin{aligned} 10 \quad & \text{【0020】} 2d \sin \theta = \lambda \\ & d = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \end{aligned}$$

ここで、 $2\theta$ は(hkl)面の回折角、 $\lambda$ はX線の波長 $d$ は(hkl)面の面間隔である。T. H. James 編「The Theory of The Photographic Process Fourth Edition」Macmillan, New York, (1977)にハロゲン化銀固溶体のハロゲン組成と格子定数 $a$ の関係が示されている。沃臭化銀の場合、ハロゲン中のヨードの濃度[I]と格子定数 $a$ には次のような関係がある。

$$\begin{aligned} & \text{【0021】} \\ & a(A) = 5.7748 + 0.00368[I] \end{aligned}$$

この様にX線の回折角によってハロゲン化銀のハロゲン組成を調べることができる。

【0022】本発明は、熟成で形成された(100)面を主平面とする平板状粒子にヨードを含有させるという発明にもとづく。乳剤中に存在する該平板状粒子における平均沃化銀含有率は、上記X線回折法で求められる1モル%以上、好ましくは1モル%以上5モル%以下、より好ましくは2.5モル%以上5モル%以下であることを特徴とする。

【0023】この場合、ヨードは粒子内部に均一に分布していても一部に偏在していても良いが、粒子の平均沃化銀含有率に比べて粒子表面近傍の沃化銀含有率が高くなることが好ましい。

【0024】本発明におけるハロゲン化銀粒子の表面の沃化銀含有量は種々の表面の元素分析手段によって検出できる。XPS、オージェ電子分光、ISSなどの方法を用いることは有効である。最も簡便で精度の高い手段としてXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)がある。

【0025】XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)表面分析法により分析される深さは約10Å程度といわれている。

【0026】ハロゲン化銀粒子表面付近のヨード含量の分析に使用されるXPS法の原理に関しては、相原惇一らの「電子の分光」(共立ライブラリー16、共立出版、昭和53年)を参考にすることができる。

【0027】XPSの標準的な測定法は、励起X線としMgk $\alpha$ を使用し、適当な試料形態としたハロゲン化銀

5

粒子から放出されるヨウ素 (I) と銀 (Ag) の光電子 (通常は  $1-3d_{5/2}$ ,  $Ag-3d_{5/2}$ ) の強度を観測する方法である。

【0028】ヨウ素の含量を求めるには、ヨウ素の含量が既知である数種類の標準試料を用いてヨウ素 (I) と銀 (Ag) の光電子の強度比 (強度 (I) / 強度 (Ag)) の検量線を作成し、この検量線から求めることができる。ハロゲン化銀乳剤ではハロゲン化銀粒子表面に吸着したゼラチンをタンパク質分解酵素などで分解、除去した後に XPS の測定を行わなければならない。

【0029】本発明における平板状粒子の、平均沃化銀含有率に比べて粒子表面近傍の沃化銀含有率が高くなることは、上記の XPS 表面分析法で調べることができる。

【0030】ヨードの導入方法としては、純臭化銀あるいは低ヨードのホスト粒子上に硝酸銀水溶液と沃化カリウム水溶液または沃化カリウムと臭化カリウムの混合水溶液をダブルジェット法で添加して沃化銀層を形成することにより導入しても良く、また沃化カリウム水溶液を添加して熟成するいわゆるハロゲンコンバージョンを経て導入しても、あるいは沃化銀微粒子を添加して熟成することにより導入しても良い。

【0031】本発明のハロゲン化銀乳剤が実質的に沃臭化銀からなるとは、該平板状粒子の平均塩化銀含有率が 1 モル % 以下、好ましくは 0.1 モル % 以下であるこという。

【0032】以上の方法で調製された本発明に使用するハロゲン化銀乳剤は、乳剤中に存在する沃臭化銀粒子の全投影面積の少なくとも 50 % がアスペクト比 2 以上であり、好ましくは 5 以上であることを特徴とする。また粒子サイズは球相当直径で 0.2  $\mu\text{m}$  以上 3.0  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、変動係数は球相当直径で 25 % 以下であることが好ましい。

【0033】本発明の感光材料は、支持体上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも 1 つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。

【0034】上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各種の中間層等の非感光性層を設けて

6

もよい。

【0035】該中間層には、特開昭 61-43748 号、同 59-113438 号、同 59-113440 号、同 61-20037 号、同 61-20038 号明細書に記載されるようなカプラー、DIR 化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

【0036】各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第 1,121,470 号あるいは英国特許第 923,045 号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の 2 層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭 57-112751 号、同 62-200350 号、同 62-206541 号、62-206543 号等に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0037】具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層 (BL) / 高感度青感光性層 (BH) / 高感度緑感光性層 (GH) / 低感度緑感光性層 (GL) / 高感度赤感光性層 (RH) / 低感度赤感光性層 (RL) の順、または BH/BL/GL/GH/RH/RL の順、または BH/BL/GH/GL/RL/RH の順等に設置することができる。

【0038】また特公昭 55-34932 号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / GH / RH / GL / RL の順に配列することもできる。また特開昭 56-25738 号、同 62-63936 号明細書に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / GL / RL / GH / RH の順に配列することもできる。

【0039】また特公昭 49-15495 号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる 3 層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる 3 層から構成される場合でも、特開昭 59-202464 号明細書に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層 / 高感度乳剤層 / 低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0040】その他、高感度乳剤層 / 低感度乳剤層 / 中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層 / 中感度乳剤層 / 高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。

【0041】また、4 層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【0042】上記のように、それぞれの感光材料の目的

に応じて種々の層構成・配列を選択することができる。

【0043】本発明の写真感光材料は、支持体上に設けられた少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層が、本発明のハロゲン化銀乳剤を30%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上含有するハロゲン化銀写真感光材料である。

【0044】本発明の写真感光材料の写真乳剤層に含有される本発明のハロゲン化銀以外のハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀が好ましい。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

【0045】写真乳剤中の本発明のハロゲン化銀以外のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

【0046】本発明のハロゲン化銀以外のハロゲン化銀の粒径は、約0.2ミクロン以下の微粒子でも投影面積直径が約10ミクロンに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

【0047】本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー (RD) No. 17643 (1978年12月)、22~23頁、"I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)"、および同No. 18716 (1979年11月)、648頁、同No. 307105 (1989年11月)、863~865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G. F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry* (Focal Press, 1966))、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964) などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0048】米国特許第3,574,628号、同3,655,394号および英国特許第1,413,748号などに記載された単分散乳剤も好ましい。

【0049】また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Gutoff, *Photographic Science and Engineering*)、第14巻 248~257頁 (1970年) ; 50

米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号および英国特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。

【0050】結晶構造は様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい、また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0051】上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740号に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよい。このコア/シェル型内部潜像型乳剤の調製方法は、特開昭59-133542号に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは、現像処理等によって異なるが、3~40nmが好ましく、5~20nmが特に好ましい。

【0052】本発明で使用するハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。

【0053】米国特許第3,772,031号に記載されているようなカルコゲン化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレンシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0054】本発明で使用するハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感、金増感、パラジウム増感又は貴金属増感、還元増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、一般に好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。

【0055】本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲン増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス (T. H. James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T. H. James, *The Theory of the Photographic Process*, 4th ed, Macmillan, 1977) 67~76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロー

9

ジャーナル 120 巻、1974 年 4 月、12008; リサーチ・ディスクロージャー、34 巻、1975 年 6 月、13452、米国特許第 2,642,361 号、同 3,297,446 号、同 3,772,031 号、同 3,857,711 号、同 3,901,714 号、同 4,266,018 号、および同 3,904,415 号、並びに英国特許第 1,315,755 号に記載されるように  $pAg$  5~10、 $pH$  5~8 および温度 30~80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイド等の公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム 2 価塩または 4 価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 $R_2PdX_6$  または  $R_2PdX_4$  で表わされる。ここで  $R$  は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。X は

ハロゲン原子を表わし塩素、臭素またはヨウ素原子を表わす。  
【0056】具体的には、 $K_2PdCl_4$ 、 $(NH_4)_2PdCl_6$ 、 $Na_2PdCl_4$ 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 $Li_2PdCl_4$ 、 $Na_2PdCl_6$  または  $K_2PdBr_4$  が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレノシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0057】硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第 3,857,711 号、同 4,266,018 号および同 4,054,457 号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第 2,131,038 号、同 3,411,914 号、同 3,554,757 号、特開昭 58-126526 号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138~143 頁に記載されている。

【0058】本発明の乳剤は、金増感および硫黄増感を併用することが好ましい。金増感剤および硫黄増感剤の好ましい量は、いずれもハロゲン化銀 1 モル当り  $1 \times 10^{-4}$ ~ $1 \times 10^{-7}$  モルであり、さらに好ましいのは  $1 \times 10^{-5}$ ~ $5 \times 10^{-7}$  モルである。

【0059】本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレン尿素類（例えば、 $N,N$ -ジメチル

10

セレン尿素、 $N,N$ -ジエチルセレン尿素等）、セレンケトン類、セレンアミド類、等のセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

【0060】本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。

【0061】ここで還元増感とはハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれる  $pAg$  1~7 の低  $pAg$  の雰囲気で成長させるあるいは、熟成させる方法、高  $pH$  熟成と呼ばれる  $pH$  8~11 の高  $pH$  の雰囲気で成長させるあるいは熟成させる方法のいずれを選ぶことができる。また 2 つ以上の方法を併用することもできる。

【0062】還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【0063】還元増感剤として第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また 2 種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀 1 モル当り  $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$  モルの範囲が適当である。

【0064】還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などの溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶性にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0065】本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀等の水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀等の水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば  $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ 、 $2NaC$

## 11

$O_3 \cdot 3H_2O_2$ 、 $Na_4P_2O_7 \cdot 2H_2O_2$ 、 $2Na_2SO_4 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $K_2S_2O_8$ 、 $K_2C_2O_6$ 、 $K_2P_2O_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $K_2[Ti(O_2)C_2O_4] \cdot 3H_2O$ 、 $4K_2SO_4 \cdot Ti(O_2)OH \cdot SO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Na_3[VO(O_2)(C_2H_4)_2] \cdot 6H_2O$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 $KMnO_4$ ）、クロム酸塩（例えば、 $K_2Cr_2O_7$ ）などの酸素酸塩、沃素や臭素などのハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩などがある。

【0066】また、有機の酸化剤としては、p-キノンなどのキノン類、過酢酸や過安息香酸などの有機過氧化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0067】本発明の好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0068】本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）など；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；たとえばオキサドリントリチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。たとえば米国特許第3,954,474号、同3,982,947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭63-212932号に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形

## 12

成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶癖を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0069】本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によって分光増感されることが本発明の効果を発揮するのに好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【0070】メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

【0071】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,527,641号、同3,617,293号、同3,628,964号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,703,377号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英国特許第1,344,281号、同1,507,803号、特公昭43-4936号、同53-12,375号、特開昭52-1110,618号、同52-109,925号に記載されている。

【0072】増感色素とともに、それ自身分光増感作用

13

をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0073】増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3,628,969号、および同第4,225,666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に進めることも、特開昭58-113,928号に記載されているように化学増感に先立って進めることも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4,225,666号に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4,183,756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【0074】本発明のハロゲン化銀乳剤は、シアニン色素によって分光増感されるのが好ましく、該増感色素を乳剤中に添加する時期は化学増感剤と同時期が好ましく、化学増感に先立って行うことがより好ましい。

【0075】添加量は、ハロゲン化銀1モル当り、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ0.2~1.2 $\mu\text{m}$ の場合は約 $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルがより有効である。

【0076】本発明に関する乳剤には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

【0077】これらの添加剤は、より詳しくはリサーチ・ディスクロージャー・Item 17643 (1978年12月)、同Item 18716 (1979年11月)および同Item 308119 (1989年12月)に記載されており、その該当箇所を後掲の表1にまとめて示した。

【0078】本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0079】米国特許第4,082,553号に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、米国特許第4,626,498号、特開昭59-214852号に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および/または実質的に非感光性の親水性コロイド層に好ましく使用できる。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子と

14

は、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に(非像様に)現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいう。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子の調製法は、米国特許第4,626,498号、特開昭59-214852号に記載されている。

【0080】粒子内部がかぶらされたコア/シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、同一のハロゲン組成をもつものでも異なるハロゲン組成をもつものでもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の粒子サイズには特別な限定はないが、平均粒子サイズとしては0.01~0.75 $\mu\text{m}$ 、特に0.05~0.6 $\mu\text{m}$ が好ましい。また、粒子形状については特に限定はなく、規則的な粒子でもよく、また、多分散乳剤でもよいが、単分散(ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの)であることが好ましい。

【0081】本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像露光時には感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。

【0082】微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0~100モル%であり、必要に応じて塩化銀および/または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5~10モル%含有するものである。

【0083】微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径(投影面積の円相当直径の平均値)が0.01~0.5 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.02~0.2 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0084】微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。この場合、ハロゲン化銀粒子の表面は、化学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を好ましく含有させることができる。

【0085】本発明の感光材料の塗布銀量は、6.0g/m<sup>2</sup>以下が好ましく、4.5g/m<sup>2</sup>以下が最も好ましい。

【0086】本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の3つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、後記の表1に関連する記載箇所を示した。

【0087】また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許4,411,98



15

7号や同第4, 435, 503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。

【0088】本発明の感光材料に、米国特許第4, 740, 454号、同第4, 788, 132号、特開昭62-18539号、特開平1-283551号に記載のメルカプト化合物を含有させることが好ましい。

【0089】本発明の感光材料に、特開平1-106052号に記載の、現像処理によって生成した現像銀量とは無関係にかぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤またはそれらの前駆体を放出する化合物を含有させることが好ましい。

【0090】本発明の感光材料に、国際公開WO88/04794号、特表平1-502912号に記載された方法で分散された染料またはEP 317, 308A号、米国特許4, 420, 555号、特開平1-259358号に記載の染料を含有させることが好ましい。

【0091】本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643, VII-C~G、および同No. 307105, VII-C~Gに記載された特許に記載されている。

【0092】イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3, 933, 501号、同第4, 022, 620号、同第4, 326, 024号、同第4, 401, 752号、同第4, 248, 961号、特公昭58-10739号、英国特許第1, 425, 020号、同第1, 476, 760号、米国特許第3, 973, 968号、同第4, 314, 023号、同第4, 511, 649号、欧州特許第249, 473A号、等に記載のものが好ましい。

【0093】マゼンタカプラーとしては5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4, 310, 619号、同第4, 351, 897号、欧州特許第73, 636号、米国特許第3, 061, 432号、同第3, 725, 067号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220 (1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24230 (1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4, 500, 630号、同第4, 540, 654号、同第4, 556, 630号、国際公開WO88/04795号等に記載のものが特に好ましい。

【0094】シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4, 052, 212号、同第4, 146, 396号、同第4, 228, 233号、同第4, 296, 200号、同第2, 369, 929号、同第2, 801, 171号、同

16

第2, 772, 162号、同第2, 895, 826号、同第3, 772, 002号、同第3, 758, 308号、同第4, 343, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729号、欧州特許第121, 365A号、同第249, 453A号、米国特許第3, 446, 622号、同第4, 333, 999号、同第4, 775, 616号、同第4, 451, 559号、同第4, 427, 767号、同第4, 690, 889号、同第4, 254, 212号、同第4, 296, 199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。

【0095】ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3, 451, 820号、同第4, 080, 211号、同第4, 367, 282号、同第4, 409, 320号、同第4, 576, 910号、英国特許2, 102, 137号、欧州特許第341, 188A号等に記載されている。

【0096】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4, 366, 237号、英国特許第2, 125, 570号、欧州特許第96, 570号、西独特許(公開)第3, 234, 533号に記載のものが好ましい。

【0097】発色色素の不要吸収を補正するためのカラー・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17643のVII-G項、同No. 307105のVII-G項、米国特許第4, 163, 670号、特公昭57-39413号、米国特許第4, 004, 929号、同第4, 138, 258号、英国特許第1, 146, 368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第4, 774, 181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第4, 777, 120号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。

【0098】カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、前述のRD. 17643, VII-F項及び同No. 307105, VII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、同63-37350号、米国特許4, 248, 962号、同4, 782, 012号に記載されたものが好ましい。

【0099】現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2, 097, 140号、同第2, 131, 188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。また、特開昭60-107029号、同60-252340号、特開平1-44940号、同1

17

ー45687号に記載の現像主薬の酸化体との酸化還元反応により、かぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤等を放出する化合物も好ましい。

【0100】その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第4,130,427号等に記載の競争カブラー、米国特許第4,283,472号、同第4,338,393号、同第4,310,618号等に記載の多当量カブラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カブラー、DIRカブラー放出カブラー、DIRカブラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173,302A号、同第313,308A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカブラー、R. D. No. 11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カブラー、米国特許第4,555,477号等に記載のリガンド放出カブラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカブラー、米国特許第4,774,181号に記載の蛍光色素を放出するカブラー等が挙げられる。

【0101】本発明に使用するカブラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。

【0102】水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第2,322,027号などに記載されている。

【0103】水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（例えばジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジ-*t*-アミルフェニル）フタレート、ビス（2,4-ジ-*t*-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1,1-ジエチルプロピル）フタレート）、リン酸またはホスホン酸のエステル類（例えばトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネート）、安息香酸エステル類（例えば2-エチルヘキシルベンゾエート）、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-*p*-ヒドロキシベンゾエート）、アミド類（例えばN,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドン）、アルコール類またはフェノール類（例えばイソステアリルアルコール、2,4-ジ-*t*-アミルフェノール）、脂肪族カルボン酸エステル類（例えばビス（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート）、アニリン誘導

18

体（例えばN,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-*t*-*er*-*t*-オクチルアニリン）、炭化水素類（例えばパラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン）などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

10 【0104】ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4,199,363号、西独特許出願（OLS）第2,541,274号および同第2,541,230号などに記載されている。

【0105】本発明の写真感光材料中には、フェニルアルコールや特開昭63-257747号、同62-272248号、および特開平1-80941号に記載の1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、*n*-ブチル-*p*-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3,5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-（4-チアゾリル）ベンズイミダゾール等の各種の防腐剤もしくは防黴剤を添加することが好ましい。

【0106】本発明は種々の写真感光材料に適用することができる。一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーなどを代表例として挙げるができる。

30 【0107】本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD. No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。

【0108】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が28μm以下であることが好ましく、23μm以下がより好ましく、18μm以下が更に好ましく、16μm以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。膜厚は、25℃相対湿度55%調湿下（2日）で測定した膜厚を意味し、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、当該技術分野において公知の手法に従って測定することができる。例えば、エー・グリーン（A. Green）らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Photogr. Sci. Eng.），19巻，2号，124～129頁に記載の型のスエロメーター（膨潤計）を使用することにより、測定でき、 $T_{1/2}$ は発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚とし、飽和膜厚の1/2に到達するまでの時間と定義する。

50 【0109】膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしての

ゼラチンに硬膜剤を与えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150~400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：

(最大膨潤膜厚-膜厚) / 膜厚 に従って計算できる。

【0110】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が2 $\mu$ m~20 $\mu$ mの親水性コロイド層(バック層と称す)を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤等を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150~500%が好ましい。

【0111】本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のRD. No. 17643の28~29頁、同No. 18716の651左欄~右欄、および同No. 307105の880~881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0112】本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N, Nジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの中で、特に、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチルアニリン硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0113】発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシシラミン、ジエチルヒドロキシシラミン、亜硫酸塩、N, N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボ

ン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N, N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(o-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げるることができる。

【0114】また反転処理を実施する場合は通常黒白現像を行ってから発色現像する。この黒白現像液には、ハイドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-p-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黒白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。

【0115】これらの発色現像液及び黒白現像液のpHは9~12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ml以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。

【0116】処理槽での写真処理液と空気との接触面積は、以下に定義する開口率で表わすことができる。

【0117】即ち、

開口率=処理液と空気との接触面積(c $m^2$ ) / 処理液の容量(c $m^3$ )

上記の開口率は、0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001~0.05である。このように開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に浮き蓋等の遮蔽物を設けるほかに、特開平1-82033号に記載された可動蓋を用いる方法、特開昭63-216050号に記載されたスリット現像処理方法を挙げることができる。開口率を低減させることは、発色現像及び黒白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、安定化などの全ての工程において適用することが好ましい。また、現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

【0118】発色現像処理の時間は、通常2~5分の間で設定されるが、高温高pHとし、かつ発色現像主薬を高濃度に使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることができる。

【0119】発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にに行なわれてもよいし(漂白定着処理)、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理

21

方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄 (III) などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としては鉄 (III) の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩などを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄 (III) 錯塩、及び1, 3-ジアミノプロパン四酢酸鉄 (III) 錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄 (III) 錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄 (III) 錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄 (III) 錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常4. 0~8であるが、処理の迅速化のためにさらに低いpHで処理することもで

【0120】漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、同2, 059, 988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-37418号、同53-72623号、同53-95630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-28426号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17129号 (1978年7月) などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3, 706, 561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1, 127, 715号、特開昭58-16, 235号に記載の沃化物塩；西独特許第966, 410号、同2, 748, 430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-40, 943号、同49-59, 644号、同53-94, 927号、同54-35, 727号、同55-26, 506号、同58-163, 940号記載の化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、特開昭53-95, 630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4, 552, 834号に記載の化合物も好ま

22

しい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。

【0121】漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数 (pKa) が2~5である化合物で、具体的には酢酸、プロピオン酸などが好ましい。

【0122】定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩等をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩とチオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素などの併用も好ましい。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第294769A号に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。更に、定着液や漂白定着液には液の安定化の目的で、各種アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸類の添加が好ましい。

【0123】本発明において、定着液または漂白定着液には、pH調整のためにpKaが6. 0~9. 0の化合物、好ましくは、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類を0. 1~10モル/リットル添加することが好ましい。

【0124】脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は1分~3分、更に好ましくは1分~2分である。また、処理温度は25℃~50℃、好ましくは35℃~45℃である。好ましい温度範囲においては、脱銀速度が向上し、かつ処理後のステイン発生が有効に防止される。

【0125】脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号の回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法、更には液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は乳剤膜中への漂白剤、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は、漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり漂白促進剤による定着阻害作用を解消させることができる。

【0126】本発明の感光材料に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-19125

23

8号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は各工程における処理時間の短縮や、処理液補充量の低減に特に有効である。

【0127】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P. 248～253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。

【0128】前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題が解決策として、特開昭62-288, 838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8, 542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防霉剤の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防霉技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0129】本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4～9であり、好ましくは5～8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

【0130】また、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としては、ホルマリンやグルタルアルデヒドなどの

24

アルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸付加物などを挙げることができる。

【0131】この安定浴にも各種キレート剤や防霉剤を加えることもできる。

【0132】上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。

【0133】自動現像機などを用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。

【0134】本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3, 342, 597号記載のインドアニリン系化合物、同第3, 342, 599号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 14, 850及び同No. 15, 159に記載のシッフ塩基型化合物、同13, 924号記載のアルドール化合物、米国特許第3, 719, 492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

【0135】本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニルー3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-144547号、および同58-115438号等に記載されている。

【0136】本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆に低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

【0137】また、本発明のハロゲン化銀感光材料は米国特許第4, 500, 626号、特開昭60-133449号、同59-218443号、同61-238056号、欧州特許210, 660A2号などに記載されている熱現像感光材料にも適用できる。

【0138】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

#### 実施例1

米国特許4, 386, 156号の記載を参考に以下の乳剤の調製を行った。

#### 【0139】乳剤Aの調製

ゼラチン40gを2000mlの蒸留水に溶解し、反応容器にて攪拌しながらこの溶液を40℃に保った。硝酸でpHを3.00に調節した後、20秒で1モル濃度の硝酸銀水溶液31.1mlおよび1モル濃度の臭化カリウ

25

ム水溶液 3 l. 1 ml をこの溶液に添加した。ここで得られた立方体種粒子の平均縁長さは約 0. 04  $\mu$ m であった。添加終了後、pAg を硝酸銀水溶液で 6. 61 に、また pH を水酸化ナトリウム水溶液で 6. 00 に調節して 75℃ に昇温した。昇温後直ちに pAg を 5. 79 に調節して 2 時間 30 分の物理熟成を行った。得られた乳剤は、6000 rpm で 10 分間の遠心分離を行って 200 ml に濃縮した。ここまでの操作を 5 回繰り返した後、濃縮乳剤を混合してゼラチン 5 g を加えた。

【0140】得られた乳剤 A は、平行な 2 つの主平面が (100) 面でありアスペクト比が 2 以上である平板状ハロゲン化銀粒子がハロゲン化銀粒子の全投影面積の 85% を占めており、平均の縁長さは 1. 12  $\mu$ m、主平面間の厚みは 0. 10  $\mu$ m であった。

#### 【0141】乳剤 B の調製

ゼラチン 40 g を 2000 ml の蒸留水に溶解し、反応容器中にて攪拌しながらこの溶液を 40℃ に保った。硝酸で pH を 3. 00 に調節した後、20 秒で 1 モル濃度の硝酸銀水溶液 3 l. 1 ml および 1 モル濃度の臭化カリウム水溶液 3 l. 1 ml をこの溶液に添加した。添加終了後、pAg を硝酸銀水溶液で 6. 61 に、また pH を水酸化ナトリウム水溶液で 6. 00 に調節して 75℃ に昇温した。昇温後直ちに pAg を 5. 79 に調節して 2 時間の物理熟成を行った。引き続き、30 分で 0. 01 モル濃度の硝酸銀水溶液 18. 7 ml と 0. 01 モル濃度の沃化カリウム水溶液をコントロールダブルジェット法により pAg を 5. 79 に保ちながら添加した。得られた乳剤は、6000 rpm で 10 分間の遠心分離を行って 200 ml に濃縮した。ここまでの操作を 5 回繰り返した後、濃縮乳剤を混合してゼラチン 5 g を加えた。得られた乳剤 B は、平行な 2 つの主平面が (100) 面でありアスペクト比が 2 以上である実質的に沃臭化銀から成る平板状ハロゲン化銀粒子がハロゲン化銀粒子の全投影面積の 84% を占めており、平均の縁長さは 1. 12  $\mu$ m、主平面間の厚みは 0. 10  $\mu$ m であり、臭化銀に対する沃化銀含有率は 0. 6 モル% であった。

#### 【0142】乳剤 C の調製

乳剤 B の調製工程において、2 時間の物理熟成を行った後、引き続いて 30 分で 0. 01 モル濃度の硝酸銀水溶液 37. 3 ml と 0. 01 モル濃度の沃化カリウム水溶液をコントロールダブルジェット法により pAg を 5. 79 に保ちながら添加した。得られた乳剤は、6000 rpm で 10 分間の遠心分離を行って 200 ml に濃縮した。ここまでの操作を 5 回繰り返した後、濃縮乳剤を混合してゼラチン 5 g を加えた。得られた乳剤 C は、平行な 2 つの主平面が (100) 面でありアスペクト比が 2 以上であり粒子内の平均沃化銀含有率が 1 モル% 以上である実質的に沃臭化銀から成る平板状ハロゲン化銀粒子がハロゲン化銀粒子の全投影面積の 87% を占めており、平均の縁長さは 1. 12  $\mu$ m、主平面間の厚みは

26

0. 10  $\mu$ m、臭化銀に対する沃化銀含有率は 1. 2 モル% であった。

#### 【0143】乳剤 D の調製

乳剤 B の調製工程において、2 時間の物理熟成を行った後、引き続いて 30 分で 0. 01 モル濃度の硝酸銀水溶液 56. 0 ml と 0. 01 モル濃度の沃化カリウム水溶液をコントロールダブルジェット法により pAg を 5. 79 に保ちながら添加した。得られた乳剤は、6000 rpm で 10 分間の遠心分離を行って 200 ml に濃縮した。ここまでの操作を 5 回繰り返した後、濃縮乳剤を混合してゼラチン 5 g を加えた。得られた乳剤 D は、平行な 2 つの主平面が (100) 面でありアスペクト比が 2 以上であり粒子内の平均沃化銀含有率が 1 モル% 以上である実質的に沃臭化銀から成る平板状ハロゲン化銀粒子がハロゲン化銀粒子の全投影面積の 85% を占めており、平均の縁長さは 1. 12  $\mu$ m、主平面間の厚みは 0. 10  $\mu$ m であり、臭化銀に対する沃化銀含有率は 1. 8 モル% であった。

#### 【0144】乳剤 E の調製

乳剤 B の調製工程において、2 時間の物理熟成を行った後、引き続いて 30 分で 0. 01 モル濃度の硝酸銀水溶液 74. 6 ml と 0. 01 モル濃度の沃化カリウム水溶液をコントロールダブルジェット法により pAg を 5. 79 に保ちながら添加した。得られた乳剤は、6000 rpm で 10 分間の遠心分離を行って 200 ml に濃縮した。ここまでの操作を 5 回繰り返した後、濃縮乳剤を混合してゼラチン 5 g を加えた。得られた乳剤 E は、平行な 2 つの主平面が (100) 面でありアスペクト比が 2 以上であり粒子内の平均沃化銀含有率が 1 モル% 以上である実質的に沃臭化銀から成る平板状ハロゲン化銀粒子がハロゲン化銀粒子の全投影面積の 86% を占めており、平均の縁長さは 1. 12  $\mu$ m、主平面間の厚みは 0. 10  $\mu$ m であり、臭化銀に対する沃化銀含有率は 2. 4 モル% であった。

#### 【0145】乳剤 F の調製

乳剤 B の調製工程において、2 時間の物理熟成を行った後、引き続いて 30 分で 0. 01 モル濃度の硝酸銀水溶液 112. 0 ml と 0. 01 モル濃度の沃化カリウム水溶液をコントロールダブルジェット法により pAg を 5. 79 に保ちながら添加した。得られた乳剤は、6000 rpm で 10 分間の遠心分離を行って 200 ml に濃縮した。ここまでの操作を 5 回繰り返した後、濃縮乳剤を混合してゼラチン 5 g を加えた。得られた乳剤 F は、平行な 2 つの主平面が (100) 面でありアスペクト比が 2 以上であり粒子内の平均沃化銀含有率が 1 モル% 以上である実質的に沃臭化銀から成る平板状ハロゲン化銀粒子がハロゲン化銀粒子の全投影面積の 85% を占めており、平均の縁長さは 1. 12  $\mu$ m、主平面間の厚みは 0. 10  $\mu$ m であり、臭化銀に対する沃化銀含有率は 3. 6 モル% であった。

27

## 【0146】乳剤Gの調製

先ず、平均の縁長さが0.50 $\mu$ mの臭化銀立方体乳剤を調製した。次に、この乳剤に硝酸銀水溶液および沃化カリウム水溶液を添加するコントロールダブルジェット法により、臭化銀に対する沃化銀含有率が1.2モル%の沃臭化銀立方体乳剤Gを調製した。

## 【0147】乳剤Hの調製

米国特許4,063,951号の記載を参考に乳剤を調製した。得られた乳剤Hは平均の縁長さ0.91 $\mu$ m、主平面間の厚み0.16 $\mu$ mであり、臭化銀に対する沃化銀含有率が0.5モル%の(100)面を主平面とする沃臭化銀平板状粒子であった。

## 【0148】乳剤Iの調製

ゼラチン40gを2000mlの蒸留水に溶解し、反応容器にて攪拌しながらこの溶液を40℃に保った。硝酸でpHを3.00に調節した後、20秒で1モル濃度の硝酸銀水溶液31.1mlおよび1モル濃度の臭化カリウム水溶液31.1mlをこの溶液に添加した。添加終了後、pAgを硝酸銀水溶液で6.61に、またpHを水酸化ナトリウム水溶液で6.00に調節して75℃に昇温した。昇温後直ちにpAgを5.79に調節して2時間の物理熟成を行った。引き続き、平均粒径0.03 $\mu$ mの沃化銀微粒子87.6mg相当を含有する乳剤を添加し、さらに30分間の熟成を行った。得られた乳剤は、6000rpmで10分間の遠心分離を行って200mlに濃縮した。ここまでの操作を5回繰り返した後、濃縮乳剤を混合してゼラチン5gを加えた。得られた乳剤Iは、平行な2つの主平面が(100)面でありアスペクト比が2以上であり粒子内の平均沃化銀含有率が1モル%以上である実質的に沃臭化銀から成る平板状ハロゲン化銀粒子がハロゲン化銀粒子の全投影面積の83%を占めており、平均の縁長さは1.12 $\mu$ m、主平面間の厚みは0.10 $\mu$ mであり、臭化銀に対する沃化銀含有率は1.2モル%であった。

## 【0149】乳剤Jの調製

ゼラチン40gを2000mlの蒸留水に溶解し、反応容器にて攪拌しながらこの溶液を40℃に保った。硝酸でpHを3.00に調節した後、20秒で1モル濃度の硝酸銀水溶液31.1mlおよび1モル濃度の臭化カリウム水溶液31.1mlをこの溶液に添加した。添加終了後、pAgを硝酸銀水溶液で6.61に、またpHを水酸化ナトリウム水溶液で6.00に調節して75℃に昇温した。昇温後直ちにpAgを5.79に調節して2時間の物理熟成を行った。引き続き、30分で0.01モル濃度の沃化カリウム水溶液37.3mlをシングルジェット法により添加した。得られた乳剤は、6000rpmで10分間の遠心分離を行って200mlに濃縮した。ここまでの操作を5回繰り返した後、濃縮乳剤を混合し

カラー現像液

ニトリロ三酢酸ナトリウム

28

てゼラチン5gを加えた。得られた乳剤Jは、平行な2つの主平面が(100)面でありアスペクト比が2以上であり粒子内の平均沃化銀含有率が1モル%以上である実質的に沃臭化銀から成る平板状ハロゲン化銀粒子がハロゲン化銀粒子の全投影面積の85%を占めており、平均の縁長さは1.12 $\mu$ m、主平面間の厚みは0.10 $\mu$ mであり、臭化銀に対する沃化銀含有率は1.2モル%であった。

【0150】乳剤A～Jについて60℃、pH6.20、pAg8.40の条件下で以下の様な化学増感を施した。

【0151】先ず、後掲の化1に示す増感色素を銀1モルあたり $1.6 \times 10^{-3}$ モル添加した。

【0152】引き続いて銀1モルあたり $3.0 \times 10^{-3}$ モルのチオシアン酸カリウム、 $6 \times 10^{-6}$ モルの塩化金酸カリウム、 $1 \times 10^{-5}$ モルのチオ硫酸ナトリウムおよび後掲の化2に示すセレン増感剤をハロゲン化銀1モルあたり $3 \times 10^{-6}$ モル添加して60℃で熟成し、1/100秒露光の感度が最高となる様に熟成時間を調節した。

【0153】化学増感終了後に下記に示す化合物を加え、下塗層を有するトリアセチルセルロースフィルム支持体上に保護層と共に、銀量が0.5g/m<sup>2</sup>となるように同時押し出し法で塗布した。

## (1) 乳剤層

- ・乳剤 … 乳剤A～J
- ・後掲の化3に示す下記構造式で表される化合物1
- ・トリクレジルフォスフェート
- ・安定剤 4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン
- ・塗布助剤 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

## (2) 保護層

- ・ポリメチルメタクリレート微粒子
- ・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩
- ・ゼラチン

これらの試料にセンチメートル用露光(1/100秒)を与え、下記のカラートン像処理を行った。

【0154】ここで用いた現像処理は下記の条件の下で38℃で行った。

## 【0155】

1. カラー現像 … 2分45秒
2. 漂 白 … 6分30秒
3. 水 洗 … 3分15秒
4. 定 着 … 6分30秒
5. 水 洗 … 3分15秒
6. 安 定 … 3分15秒

各工程に用いた処理組成は下記のものである。

1. 0 g

29	30
亜硫酸ナトリウム	4. 0 g
炭酸ナトリウム	30. 0 g
臭化カリウム	1. 4 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2. 4 g
4 - (N - エチル - N - $\beta$ ヒドロキシエチル アミノ) - 2 - メチル - アニリン硫酸塩	4. 5 g
水を加えて	1 リットル
漂白液	
臭化アンモニウム	160. 0 g
アンモニア水 (28%)	25. 0 ml
エチレンジアミン - 四酢酸ナトリウム塩	130 g
氷酢酸	14 ml
水を加えて	1 リットル
定着液	
テトラボリン酸ナトリウム	2. 0 g
亜硫酸ナトリウム	4. 0 g
チオ硫酸アンモニウム (70%)	175. 0 ml
重亜硫酸ナトリウム	4. 6 g
水を加えて	1 リットル
安定液	
ホルマリン	8. 0 ml
水を加えて	1 リットル

処理済の試料を緑色フィルターで濃度測定した。

【0156】感度はかぶり+0. 1の濃度を与える露光量の逆数で定義し、試料1の値を100とした相対値で表した。感度およびかぶりの値をX線回折法で測定したヨード含有率とともに後掲の表2に示した。

【0157】表2より本発明によるハロゲン化銀乳剤は高感度かつかぶりが低いことがわかる。

#### 【0158】実施例2

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料である試料101を作製した。

(感光層組成) 各層に使用する素材の主なものは下記の

(試料101)

#### 第1層 (ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀 0. 18
ゼラチン	1. 40
ExM-1	0. 18
ExF-1	$2. 0 \times 10^{-3}$
HBS-1	0. 20

#### 第2層 (中間層)

乳剤Q	銀 0. 065
2, 5 - ジー t - ペンタデシルヒドロキノン	0. 18
ExC-2	0. 020
UV-1	0. 060
UV-2	0. 080
UV-3	0. 10
HBS-1	0. 10
HBS-2	0. 020

ように分類されている；

ExC : シアンカブラー      UV : 紫外線  
吸収剤

ExM : マゼンタカブラー      HBS : 高沸点  
有機溶剤

ExT : イエローカブラー      H : ゼラチン  
硬化剤

#### 30 ExS : 増感色素

各成分に対応する数字は、 $g/m^2$  単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。



ゼラチン	1. 0 4
第3層 (低感度赤感乳剤層)	
乳剤K	銀 0. 2 5
乳剤L	銀 0. 2 5
Ex S-1	$6. 9 \times 10^{-5}$
Ex S-2	$1. 8 \times 10^{-5}$
Ex S-3	$3. 1 \times 10^{-4}$
Ex C-1	0. 1 7
Ex C-3	0. 0 3 0
Ex C-4	0. 1 0
Ex C-5	0. 0 2 0
Ex C-7	0. 0 0 5 0
Ex C-8	0. 0 1 0
Cpd-2	0. 0 2 5
HBS-1	0. 1 0
ゼラチン	0. 8 7
第4層 (中感度赤感乳剤層)	
乳剤N	銀 0. 7 0
Ex S-1	$3. 5 \times 10^{-4}$
Ex S-2	$1. 6 \times 10^{-5}$
Ex S-3	$5. 1 \times 10^{-4}$
Ex C-1	0. 1 3
Ex C-2	0. 0 6 0
Ex C-3	0. 0 0 7 0
Ex C-4	0. 0 9 0
Ex C-5	0. 0 2 5
Ex C-7	0. 0 0 1 0
Ex C-8	0. 0 0 7 0
Cpd-2	0. 0 2 3
HBS-1	0. 1 0
ゼラチン	0. 7 5
第5層 (高感度赤感乳剤層)	
乳剤O	銀 1. 4 0
Ex S-1	$2. 4 \times 10^{-4}$
Ex S-2	$1. 0 \times 10^{-4}$
Ex S-3	$3. 4 \times 10^{-4}$
Ex C-1	0. 1 2
Ex C-3	0. 0 4 5
Ex C-6	0. 0 2 0
Ex C-8	0. 0 2 5
Cpd-2	0. 0 5 0
HBS-1	0. 2 2
HBS-2	0. 1 0
ゼラチン	1. 2 0
第6層 (中間層)	
Cpd-1	0. 1 0
HBS-1	0. 5 0
ゼラチン	1. 1 0
第7層 (低感度緑感乳剤層)	
乳剤M	銀 0. 3 5

ExS-4	3. 0×10 <sup>-5</sup>
ExS-5	2. 1×10 <sup>-4</sup>
ExS-6	8. 0×10 <sup>-4</sup>
ExM-1	0. 010
ExM-2	0. 33
ExM-3	0. 086
ExY-1	0. 015
HBS-1	0. 30
HBS-3	0. 010
ゼラチン	0. 73
第8層 (中感度緑感乳剤層)	
乳剤N	銀 0. 80
ExS-4	3. 2×10 <sup>-5</sup>
ExS-5	2. 2×10 <sup>-4</sup>
ExS-6	8. 4×10 <sup>-4</sup>
ExM-2	0. 13
ExM-3	0. 030
ExY-1	0. 018
HBS-1	0. 16
HBS-3	8. 0×10 <sup>-3</sup>
ゼラチン	0. 90
第9層 (高感度緑感乳剤層)	
乳剤A~J	銀 1. 25
ExC-1	0. 010
ExM-1	0. 030
ExM-4	0. 040
ExM-5	0. 019
Cpd-3	0. 040
HBS-1	0. 25
HBS-2	0. 10
ゼラチン	1. 44
第10層 (イエローフィルター層)	
黄色コロイド銀	銀 0. 030
Cpd-1	0. 16
HBS-1	0. 60
ゼラチン	0. 60
第11層 (低感度青感乳剤層)	
乳剤M	銀 0. 18
ExS-7	8. 6×10 <sup>-4</sup>
ExY-1	0. 020
ExY-2	0. 22
ExY-3	0. 50
ExY-4	0. 020
HBS-1	0. 28
ゼラチン	1. 10
第12層 (中感度青感乳剤層)	
乳剤N	銀 0. 40
ExS-7	7. 4×10 <sup>-4</sup>
ExC-7	7. 0×10 <sup>-3</sup>
ExY-2	0. 050

35	36
E x Y - 3	0. 1 0
H B S - 1	0. 0 5 0
ゼラチン	0. 7 8
第 1 3 層 (高感度青感乳剤層)	
乳剤 P	銀 1. 0 0
E x S - 7	4. 0 × 1 0 <sup>-4</sup>
E x Y - 2	0. 1 0
E x Y - 3	0. 1 0
H B S - 1	0. 0 7 0
ゼラチン	0. 8 6
第 1 4 層 (第 1 保護層)	
乳剤 Q	銀 0. 2 0
U V - 4	0. 1 1
U V - 5	0. 1 7
H B S - 1	5. 0 × 1 0 <sup>-2</sup>
ゼラチン	1. 0 0
第 1 5 層 (第 2 保護層)	
H - 1	0. 4 0
B - 1 (直径 1. 7 μm)	5. 0 × 1 0 <sup>-2</sup>
B - 2 (直径 1. 7 μm)	0. 1 0
B - 3	0. 1 0
S - 1	0. 2 0
ゼラチン	1. 2 0

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-3、B-4ないしB-6、F-1ないしF-17及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0159】上記使用した乳剤を後掲の表3に示す。また、上記各層の構成成分の構造式を後掲の化4～18に示す。

【0160】表3において、

(1) 乳剤K～Pは特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

(2) 乳剤K～Pは特開平3-237450号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

(3) 平板状粒子の調製には特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

(4) 平板状粒子および粒子構造を有する正常晶粒子に

(発色現像液)

ジエチレントリアミン五酢酸

1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸

亜硫酸ナトリウム

炭酸カリウム

臭化カリウム

沃化カリウム

ヒドロキシルアミン硫酸塩

(単位 g)

1. 0

3. 0

4. 0

30. 0

1. 4

1. 5mg

2. 4

は特開平3-237450号に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

【0161】第9層(高感度緑感乳剤層)の乳剤を乳剤Aから乳剤B～Jと変更することにより、試料102～110を作成した。

【0162】以上の如くのカラ写真感光材料を露光したのち、以下に記載の方法で処理した。

(処理方法)

工 程	処理時間	処理温度
発色現像	3分15秒	38℃
漂 白	6分30秒	38℃
水 洗	2分10秒	24℃
定 着	4分20秒	38℃
水洗(1)	1分05秒	24℃
水洗(2)	1分00秒	24℃
安 定	1分05秒	38℃
乾 燥	4分20秒	55℃

次に、処理液の組成を示す。

37	38
4 - (N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ) -	
2-メチルアニリン硫酸塩	4. 5
水を加えて	1. 0リットル
pH	10. 05
(漂白液)	(単位 g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄ナトリウム三水塩	100. 0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10. 0
臭化アンモニウム	140. 0
硝酸アンモニウム	30. 0
アンモニア水 (27%)	6. 5ml
水を加えて	1. 0リットル
pH	6. 0
(定着液)	(単位 g)
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0. 5
亜硫酸ナトリウム	7. 0
重亜硫酸ナトリウム	5. 0
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (70%)	170. 0ml
水を加えて	1. 0リットル
pH	6. 7
(安定液)	(単位 g)
ホルマリン (37%)	2. 0ml
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル	
(平均重合度 10)	0. 3
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0. 05
水を加えて	1. 0リットル
pH	5. 0-8. 0

マゼンタ色像の特性曲線について、かぶり濃度から1.0高い濃度を与える露光量の逆数で定義した感度を、試料101の値を100とした相対値で表し、後掲の表4にかぶりの値とともに示した。

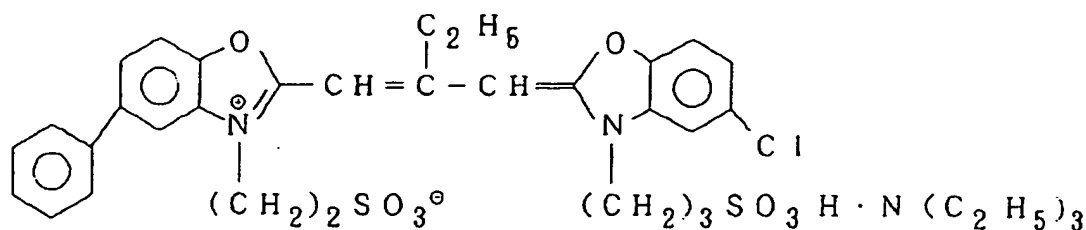
【0163】表4より本発明による試料は高感度かつ増感色素

ぶりが低いことがわかる。

【0164】上記の如く本発明のハロゲン化銀写真感光材料は写真感度およびかぶりに優れた効果を示す。

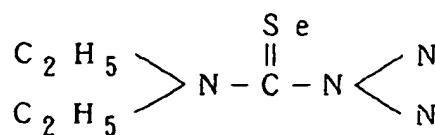
30 【0165】

【化1】



セレン増感剤

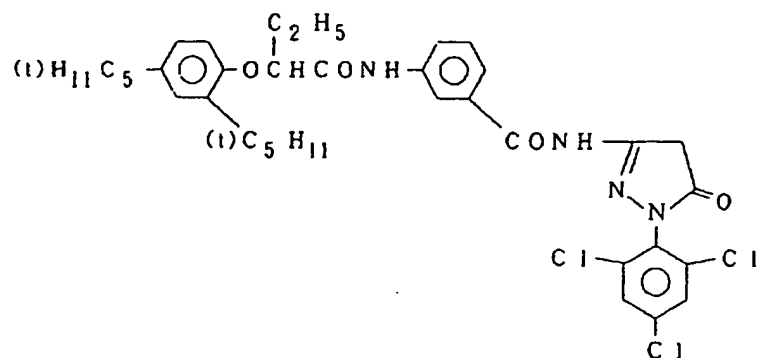
40 【化2】



【0167】

39  
化合物 1

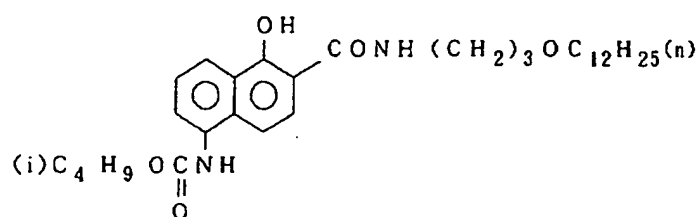
40



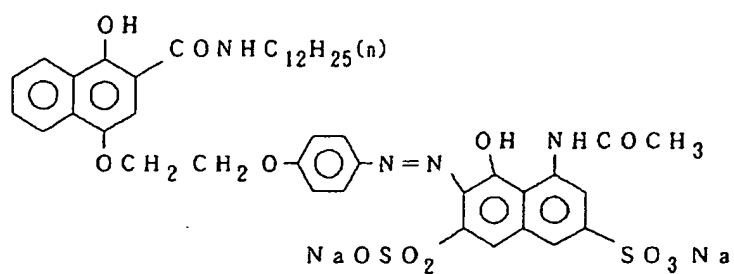
[ 0 1 6 8 ]

[化4]

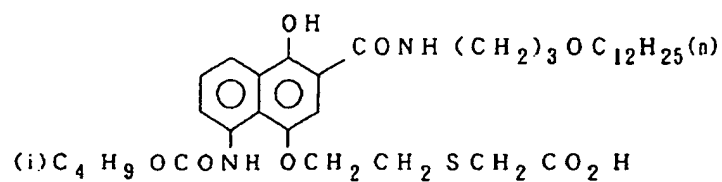
E x C - 1



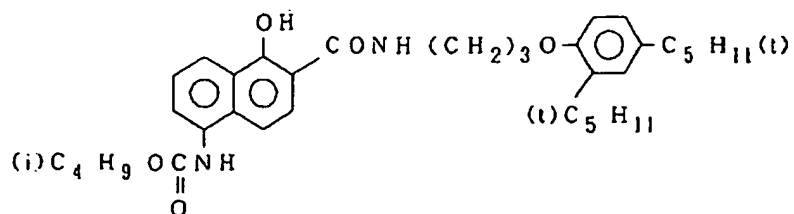
E x C - 2



E x C - 3



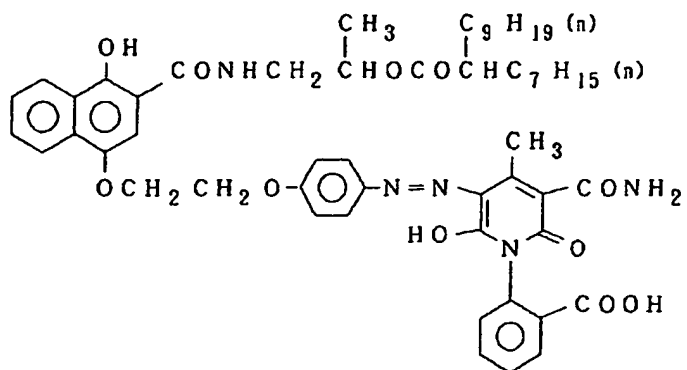
E x C - 4



[ 0 1 6 9 ]

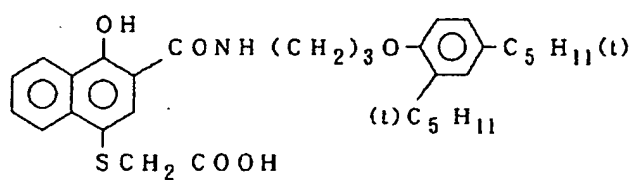
[化5]

41  
E x C - 5

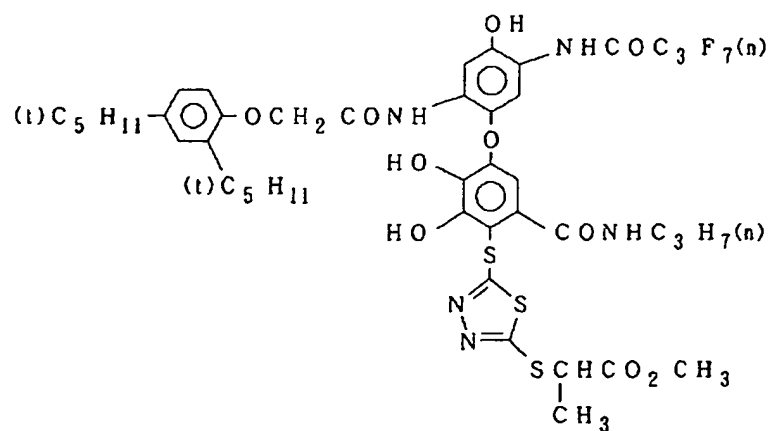


42

E x C - 6



E x C - 7

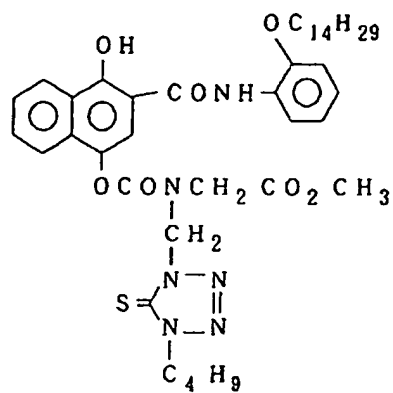


[ 0 1 7 0 ]

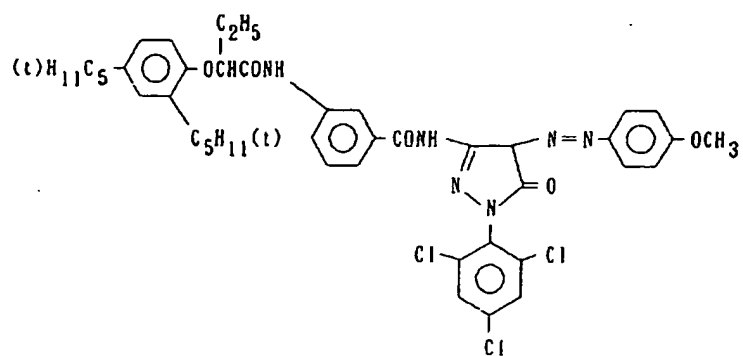
[化6]

43  
E x C - 8

44



E x M - 1



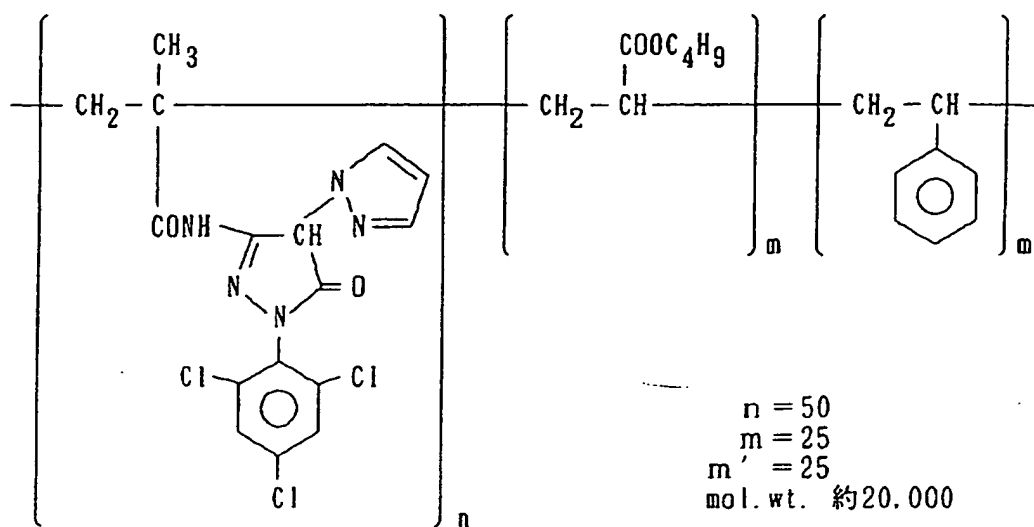
【 0 1 7 1 】

【 化 7 】

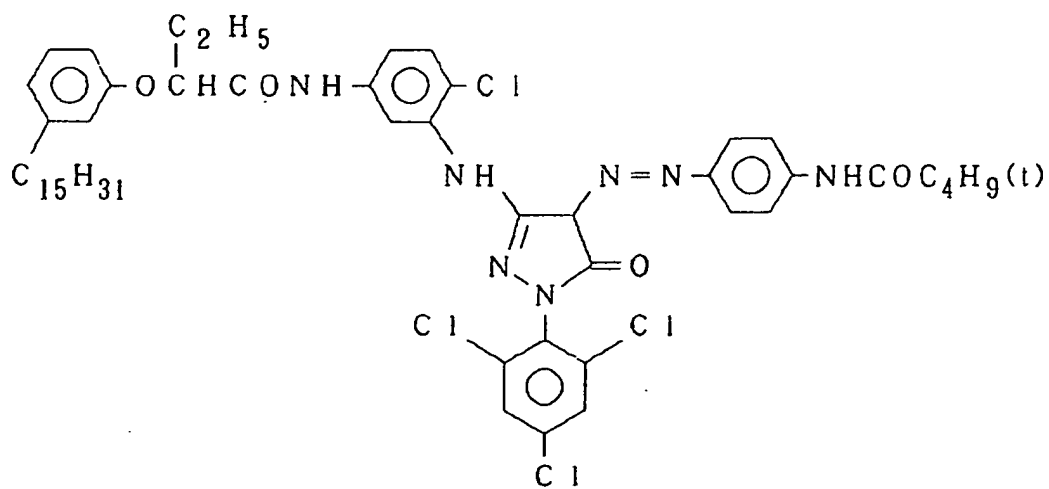
45

46

E x M - 2



E x M - 3



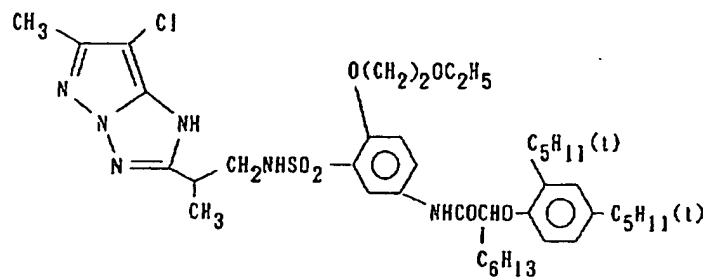
[0172]

[化8]

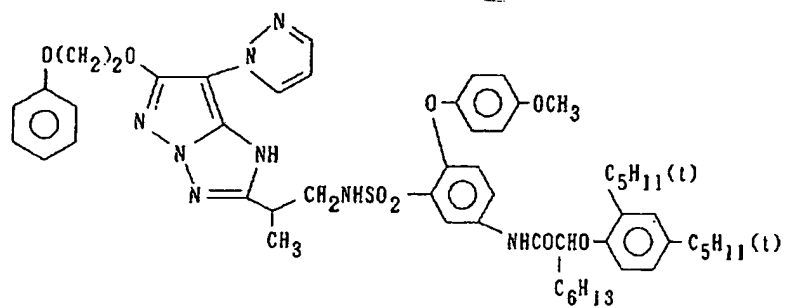


47  
E x M - 4

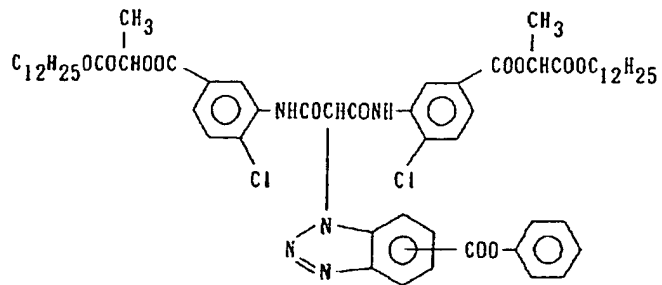
48



E x M - 5



E x Y - 1



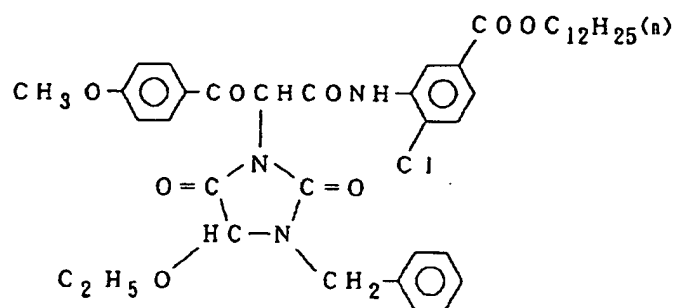
[ 0 1 7 3 ]

[ 化 9 ]

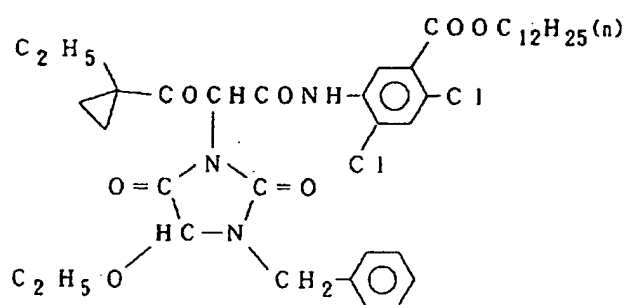
49

50

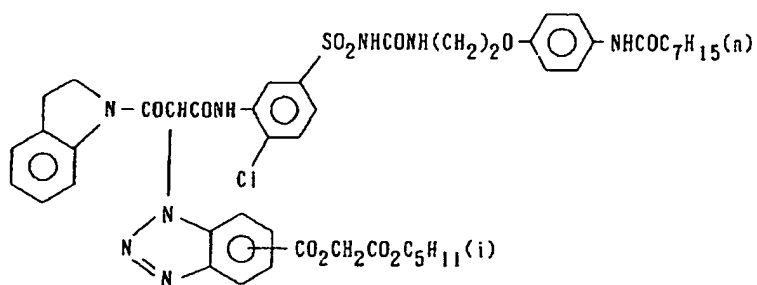
Ex Y - 2



Ex Y - 3



Ex Y - 4

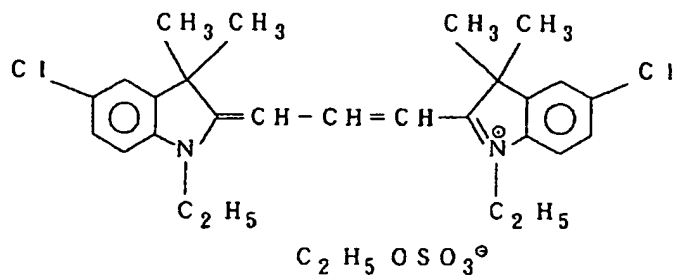


[ 0 1 7 4 ]

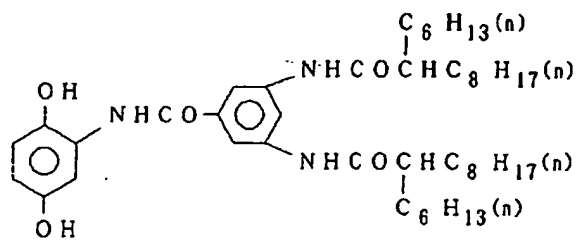
[ 化 1 0 ]

51  
E x F - 1

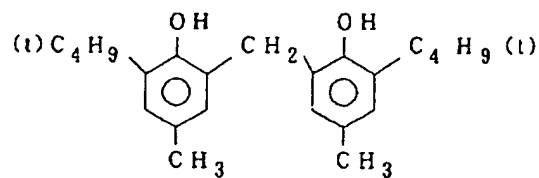
52



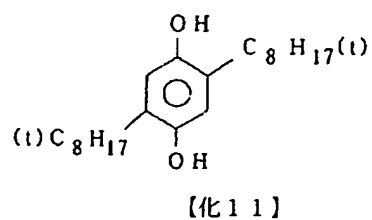
C p d - 1



C p d - 2

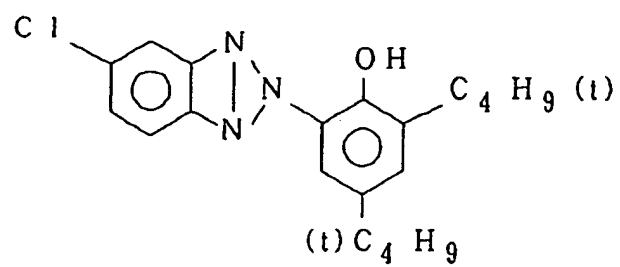


C p d - 3

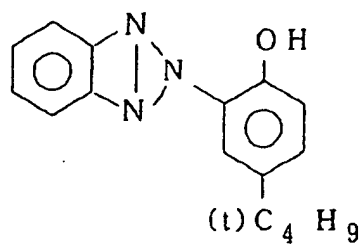


【 0 1 7 5 】

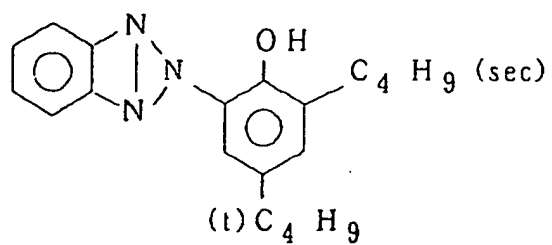
UV-1 53



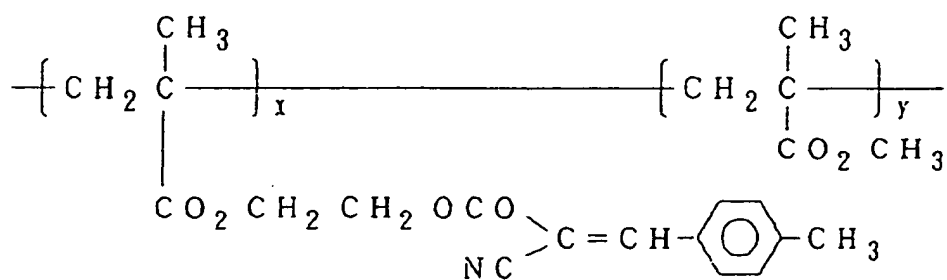
UV-2



UV-3



UV-4



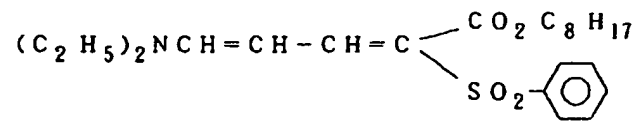
$x : y = 70 : 30$  (wt%)

[0176]

[化12]

55  
UV-5

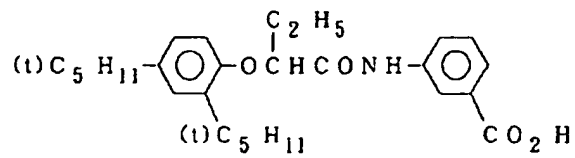
56



HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n -ブチルフタレート

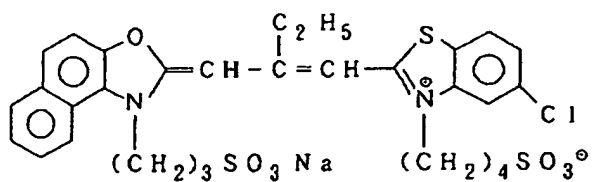
HBS-3



【0177】

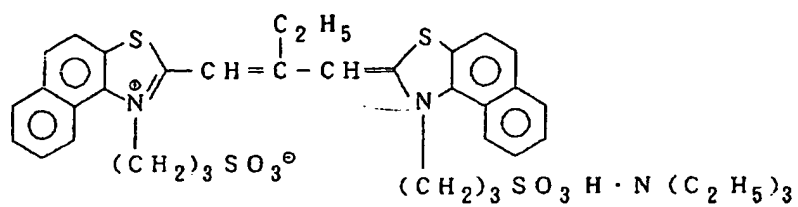
【化13】

57  
Ex S - 1

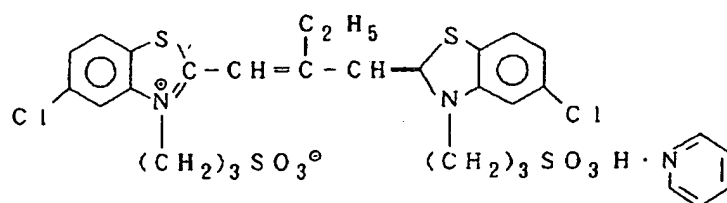


58

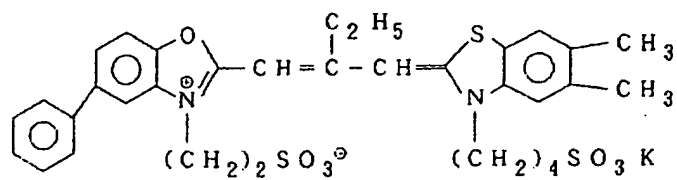
Ex S - 2



Ex S - 3



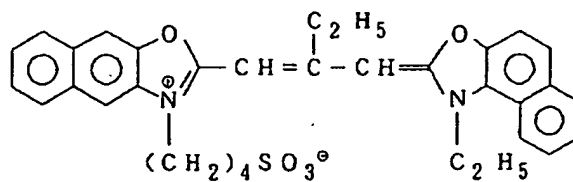
Ex S - 4



[0178]

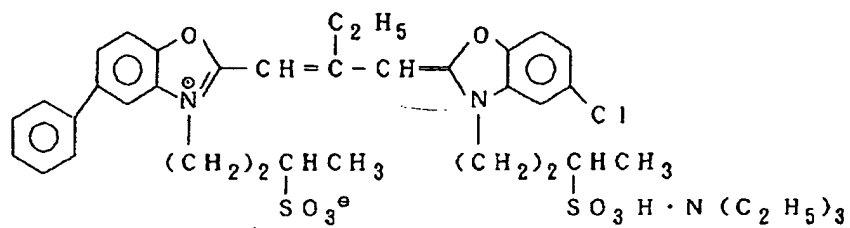
[化14]

59  
Ex S - 5

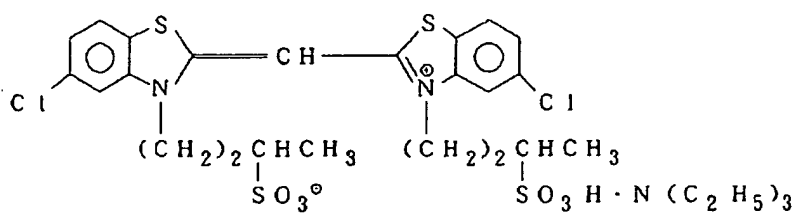


60

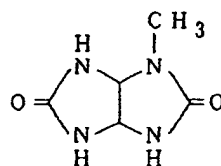
Ex S - 6



Ex S - 7



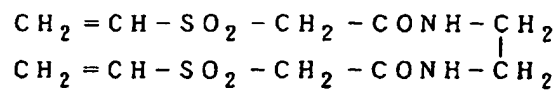
S - 1



[0179]

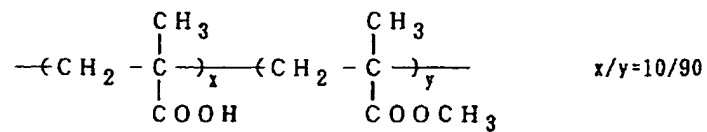
【化15】

61  
H - 1

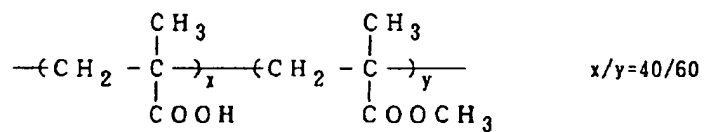


62

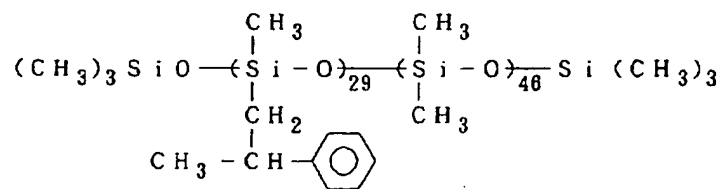
B - 1



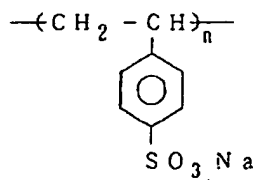
B - 2



B - 3



B - 4



【0180】

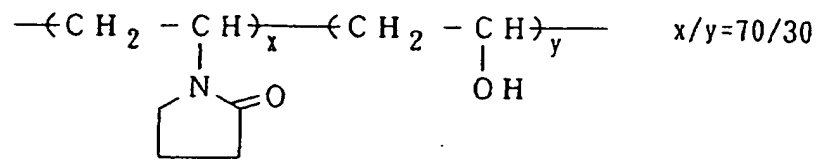
【化16】



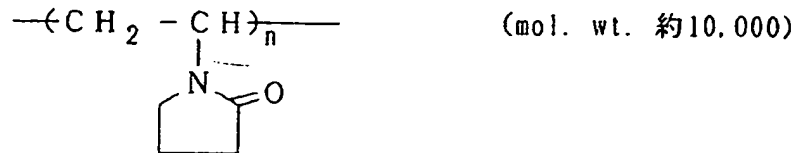
B - 5

63

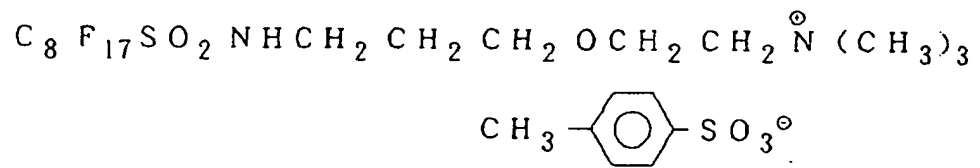
64



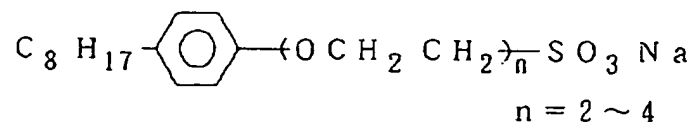
B - 6



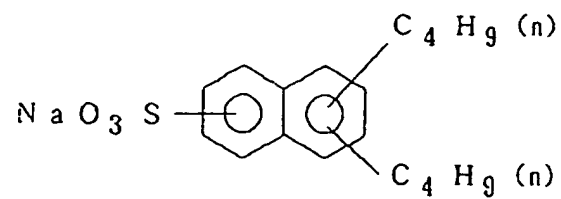
W - 1



W - 2



W - 3

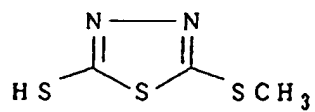


{ 0 1 8 1 }

【化 1 7】

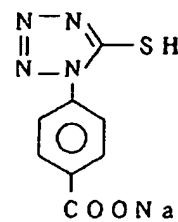
65

F - 1

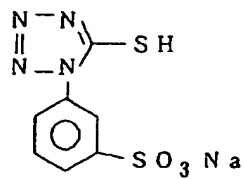


66

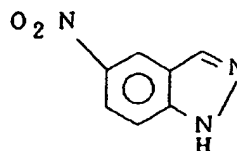
F - 2



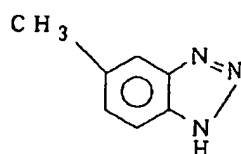
F - 3



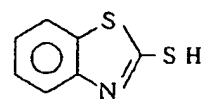
F - 4



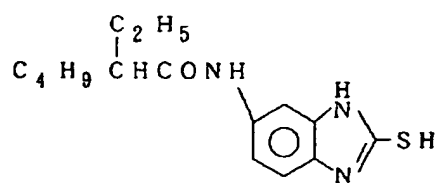
F - 5



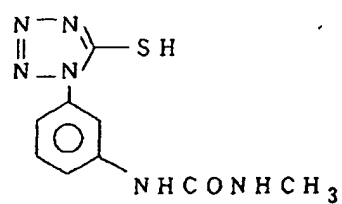
F - 6



F - 7

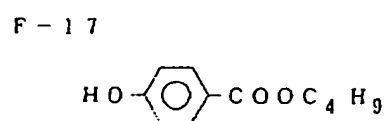
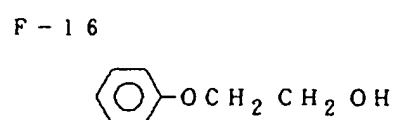
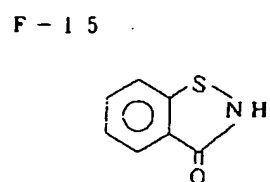
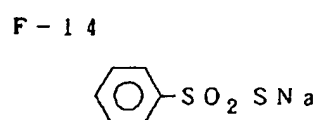
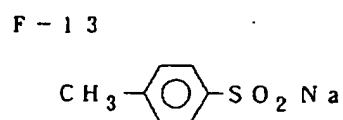
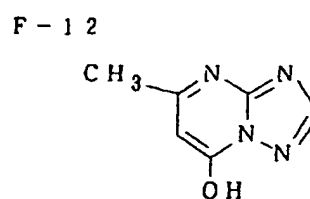
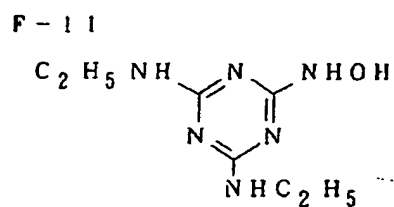
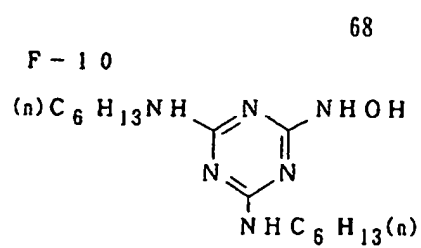
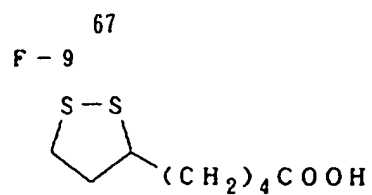


F - 8



【0182】

【化18】



【0183】

【表1】

69		70	
添加剤種類	RD 1 7 6 4 3	RD 1 8 7 1 6	RD 3 0 8 1 1 9
1 化学増感剤	2 3 頁	6 4 8 頁右欄	9 9 6
2 感度上昇剤		同 上	
3 分光増感剤、 強色増感剤	2 3 ～ 2 4 頁	6 4 8 頁右欄～ 6 4 9 頁右欄	9 9 6 右～ 9 9 8 右欄
4 増 白 剤	2 4 頁		9 9 8 右欄
5 かぶり防止剤 および安定剤	2 4 ～ 2 5 頁	6 4 9 頁右欄	9 9 8 右～ 1 0 0 0 右欄
6 光吸収剤、 フィルター染料 紫外線吸収剤	2 5 ～ 2 6 頁	6 4 8 頁右欄～ 6 5 0 頁左欄	1 0 0 3 左欄～ 1 0 0 3 右欄
7 ステイン防止剤	2 5 頁右欄	6 5 0 左～右欄	1 0 0 2 右欄
8 色素画像安定剤	2 5 頁		1 0 0 2 右欄
9 硬 膜 剤	2 6 頁	6 5 1 頁左欄	1 0 0 4 右欄～ 1 0 0 5 左欄
1 0 バインダー	2 6 頁	同 上	1 0 0 3 右欄～ 1 0 0 4 右欄
1 1 可塑剤、潤滑剤	2 7 頁	6 5 0 頁右欄	1 0 0 6 左欄～ 1 0 0 6 右欄
1 2 塗布助剤、 表面活性剤	2 6 ～ 2 7 頁	同 上	1 0 0 5 左欄～ 1 0 0 6 左欄
1 3 スタチック 防止剤	2 7 頁	同 上	1 0 0 6 右欄～ 1 0 0 7 左欄
1 4 マット剤			1 0 0 8 左欄～ 1 0 0 9 左欄

【0184】

【表2】

71

72

試料No.	乳剤名	ヨード含有率	感 度	かぶり	備 考
1	A	0 モル%	1 0 0	0. 2 0	比較例
2	B	0. 6 モル%	1 0 9	0. 2 5	比較例
3	C	1. 2 モル%	1 2 7	0. 1 8	本発明
4	D	1. 8 モル%	1 2 9	0. 1 6	本発明
5	E	2. 4 モル%	1 3 0	0. 1 9	本発明
6	F	3. 6 モル%	1 3 5	0. 1 7	本発明
7	G	1. 2 モル%	1 1 5	0. 2 8	比較例
8	H	0. 5 モル%	1 1 2	0. 2 6	比較例
9	I	1. 2 モル%	1 3 0	0. 1 9	本発明
1 0	J	1. 2 モル%	1 2 7	0. 2 0	本発明

【0185】

【表3】

73

74

表 3

	平均 AgI 含率 (%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	粒径に係る 変動係数 (%)	直径/ 厚み比	銀 量 比 (コア/中間/シェル) (AgI 含率)	粒子構造/形状
乳剤 K	4.0	0.45	27	1	(1/3) (13/1)	二重構造八面体粒子
L	8.9	0.70	14	1	(3/7) (25/2)	二重構造八面体粒子
M	2.0	0.55	25	7	—	均一構造平板状粒子
N	9.0	0.65	25	6	(12/59/29) (0/11/8)	三重構造平板状粒子
O	9.0	0.85	23	5	(8/59/33) (0/11/8)	三重構造平板状粒子
P	14.5	1.25	25	3	(37/63) (34/3)	二重構造板状粒子
Q	1.0	0.07	15	1	—	均一構造微粒子

[0186]

40 [表4]

試料No.	第9層の乳剤名	感 度	かぶり	備 考
101	A	100	0.23	比較例
102	B	109	0.24	比較例
103	C	128	0.16	本発明
104	D	129	0.19	本発明
105	E	130	0.19	本発明
106	F	135	0.18	本発明
107	G	114	0.29	比較例
108	H	108	0.26	比較例
109	I	130	0.18	本発明
110	J	129	0.18	本発明

## 【手続補正書】

【提出日】平成5年6月18日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0158

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【0158】実施例2

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料である試料101を作製した。

（感光層組成）各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

## （試料101）

## 第1層（ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	0.18
ゼラチン		1.40
ExM-1		0.18
ExF-1		$2.0 \times 10^{-3}$
HBS-1		0.20

## 第2層（中間層）

乳剤Q	銀	0.065
2,5-ジ- <i>t</i> -ペンタデシルヒドロキノン		0.18
ExC-2		0.020
UV-1		0.060
UV-2		0.080
UV-3		0.10
HBS-1		0.10

ExC：シアンカプラー  
吸収剤

UV：紫外線

ExM：マゼンタカプラー  
有機溶剤

HBS：高沸点

ExT：イエローカプラー  
ン硬化剤

H：ゼラチ

ExS：増感色素

各成分に対応する数字は、 $g/m^2$ 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

HB S - 2	0. 0 2 0
ゼラチン	1. 0 4
第3層 (低感度赤感乳剤層)	
乳剤K	銀 0. 2 5
乳剤L	銀 0. 2 5
E x S - 1	$6. 9 \times 10^{-5}$
E x S - 2	$1. 8 \times 10^{-5}$
E x S - 3	$3. 1 \times 10^{-4}$
E x C - 1	0. 1 7
E x C - 3	0. 0 3 0
E x C - 4	0. 1 0
E x C - 5	0. 0 2 0
E x C - 7	0. 0 0 5 0
E x C - 8	0. 0 1 0
C p d - 2	0. 0 2 5
HB S - 1	0. 1 0
ゼラチン	0. 8 7
第4層 (中感度赤感乳剤層)	
乳剤N	銀 0. 7 0
E x S - 1	$3. 5 \times 10^{-4}$
E x S - 2	$1. 6 \times 10^{-5}$
E x S - 3	$5. 1 \times 10^{-4}$
E x C - 1	0. 1 3
E x C - 2	0. 0 6 0
E x C - 3	0. 0 0 7 0
E x C - 4	0. 0 9 0
E x C - 5	0. 0 2 5
E x C - 7	0. 0 0 1 0
E x C - 8	0. 0 0 7 0
C p d - 2	0. 0 2 3
HB S - 1	0. 1 0
ゼラチン	0. 7 5
第5層 (高感度赤感乳剤層)	
乳剤O	銀 1. 4 0
E x S - 1	$2. 4 \times 10^{-4}$
E x S - 2	$1. 0 \times 10^{-4}$
E x S - 3	$3. 4 \times 10^{-4}$
E x C - 1	0. 1 2
E x C - 3	0. 0 4 5
E x C - 6	0. 0 2 0
E x C - 8	0. 0 2 5
C p d - 2	0. 0 5 0
HB S - 1	0. 2 2
HB S - 2	0. 1 0
ゼラチン	1. 2 0
第6層 (中間層)	
C p d - 1	0. 1 0
HB S - 1	0. 5 0
ゼラチン	1. 1 0
第7層 (低感度緑感乳剤層)	



乳剤M	銀 0. 3 5
Ex S-4	$3. 0 \times 10^{-5}$
Ex S-5	$2. 1 \times 10^{-4}$
Ex S-6	$8. 0 \times 10^{-4}$
Ex M-1	0. 0 1 0
Ex M-2	0. 3 3
Ex M-3	0. 0 8 6
Ex Y-1	0. 0 1 5
HBS-1	0. 3 0
HBS-3	0. 0 1 0
ゼラチン	0. 7 3

## 第8層 (中感度緑感乳剤層)

乳剤N	銀 0. 8 0
Ex S-4	$3. 2 \times 10^{-5}$
Ex S-5	$2. 2 \times 10^{-4}$
Ex S-6	$8. 4 \times 10^{-4}$
Ex M-2	0. 1 3
Ex M-3	0. 0 3 0
Ex Y-1	0. 0 1 8
HBS-1	0. 1 6
HBS-3	$8. 0 \times 10^{-3}$
ゼラチン	0. 9 0

## 第9層 (高感度緑感乳剤層)

## 乳剤A (本実施例で製造した)

乳剤A (本実施例で製造した)	銀 1. 2 5
Ex C-1	0. 0 1 0
Ex M-1	0. 0 3 0
Ex M-4	0. 0 4 0
Ex M-5	0. 0 1 9
Cpd-3	0. 0 4 0
HBS-1	0. 2 5
HBS-2	0. 1 0
ゼラチン	1. 4 4

## 第10層 (イエローフィルター層)

黄色コロイド銀	銀 0. 0 3 0
Cpd-1	0. 1 6
HBS-1	0. 6 0
ゼラチン	0. 6 0

## 第11層 (低感度青感乳剤層)

乳剤M	銀 0. 1 8
Ex S-7	$8. 6 \times 10^{-4}$
Ex Y-1	0. 0 2 0
Ex Y-2	0. 2 2
Ex Y-3	0. 5 0
Ex Y-4	0. 0 2 0
HBS-1	0. 2 8
ゼラチン	1. 1 0

## 第12層 (中感度青感乳剤層)

乳剤N	銀 0. 4 0
Ex S-7	$7. 4 \times 10^{-4}$
Ex C-7	$7. 0 \times 10^{-3}$

ExY-2	0.050
ExY-3	0.10
HBS-1	0.050
ゼラチン	0.78
第13層(高感度青感乳剤層)	
乳剤P	銀 1.00
ExS-7	4.0×10 <sup>-4</sup>
ExY-2	0.10
ExY-3	0.10
HBS-1	0.070
ゼラチン	0.86
第14層(第1保護層)	
乳剤Q	銀 0.20
UV-4	0.11
UV-5	0.17
HBS-1	5.0×10 <sup>-2</sup>
ゼラチン	1.00
第15層(第2保護層)	
H-1	0.40
B-1(直径 1.7μm)	5.0×10 <sup>-2</sup>
B-2(直径 1.7μm)	0.10
B-3	0.10
S-1	0.20
ゼラチン	1.20

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-3、B-4ないしB-6、F-1ないしF-17及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0161

【補正方法】変更

【補正内容】

【0161】第9層(高感度緑感乳剤層)の乳剤を乳剤Aから乳剤B~Jと変更することにより、試料102~110を作製した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0162

【補正方法】変更

【補正内容】

【0162】これらの試料101~110にセンチメートル用露光(1/100)を与え、以下に記載の方法で処理した。

(処理方法)

工 程	処理時間	処理温度
発色現像	3分15秒	38℃
漂 白	6分30秒	38℃
水 洗	2分10秒	24℃
定 着	4分20秒	38℃
水洗(1)	1分05秒	24℃
水洗(2)	1分00秒	24℃
安 定	1分05秒	38℃
乾 燥	4分20秒	55℃

次に、処理液の組成を示す。

(発色現像液)	(単位 g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	3.0
亜硫酸ナトリウム	4.0
炭酸カリウム	30.0
臭化カリウム	1.4
沃化カリウム	1.5mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4

## 4 - (N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ) -

## 2-メチルアニリン硫酸塩

4. 5

水を加えて

1. 0リットル

pH

10. 05

(漂白液)

(単位 g)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄ナトリウム三水塩

100. 0

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩

10. 0

臭化アンモニウム

140. 0

硝酸アンモニウム

30. 0

アンモニア水 (27%)

6. 5ml

水を加えて

1. 0リットル

pH

6. 0

(定着液)

(単位 g)

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩

0. 5

亜硫酸ナトリウム

7. 0

重亜硫酸ナトリウム

5. 0

チオ硫酸アンモニウム水溶液 (70%)

170. 0ml

水を加えて

1. 0リットル

pH

6. 7

(安定液)

(単位 g)

ホルマリン (37%)

2. 0ml

ポリオキシエチレン-p-モノニルフェニルエーテル

(平均重合度 10)

0. 3

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩

0. 05

水を加えて

1. 0リットル

pH

5. 0-8. 0

マゼンタ色像の特性曲線について、かぶり濃度から1.0高い濃度を与える露光量の逆数で定義した感度を、試料101の値を100とした相対値で表し、後掲の表4にかぶりの値とともに示した。

【0166】

【化2】

セレン増感剤

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0166

【補正方法】変更

【補正内容】

